

氮化鋯鍍膜在氮氫混合氣氛退火後之劣化研究

羅文政、詹佩誼、呂福興*

Degradation of ZrN Films Annealed in Forming Gas

W. Z. Lo, P. S. Chan, F. H. Lu*

摘要

本研究主要探討以非平衡磁控濺射鍍著於(100)矽基材上之氮化鋯薄膜，在氮氫混合氣($N_2/H_2=9$)下退火後之劣化現象。退火溫度自300至1200°C，由X光繞射分析結果顯示，在700°C以上，會生成單斜晶系(monoclinic)的氧化鋯。另以掃描式電子顯微鏡觀察表面形貌，發現在400°C時，會開始產生許多大小約5-10 μm 之圓形凸狀物，部分並已破裂，另外達800°C時則出現眾多不規則較小之凸狀物，到達1200°C此凸狀物變得更緻密。在低溫形成的凸狀物是由於退火時應力鬆弛所致，至於高溫生成緻密不規則凸狀物的原因，主要由於氧化的關係。

關鍵詞：氮化鋯；退火；劣化；應力。

ABSTRACT

The objective of this research is to investigate the degradation of ZrN film annealed in forming gas ($N_2/H_2=9$). The films were deposited onto (100) Si substrate by unbalanced magnetron sputtering. Annealing was conducted in the temperature range of 300-1200°C. X-ray diffraction results showed that monoclinic ZrO_2 appeared above 700°C. Changes in the morphology of the films were examined by a scanning electron microscope. Large blisters with the size of 5~10 μm appeared above 400°C. Some blisters have a broken surface. Many small irregular blisters showed up above 800°C. The formation of those large blisters was due to stress relaxation. As for the small blisters, they were essentially resulted from oxidation.

Keywords : ZrN; Annealing; Degradation; Stress.

1. 前言

氮化鋯 (ZrN) 具有高熔點 (2980°C)^[1]、高硬度 (1600-1850HV)^[1]、低電阻率 (21 $\mu\Omega\text{cm}$)^[1] 以及耐磨耗性佳等特性，因此常利用物理氣相沈積法鍍著於刀具上，進而延長其使用壽命^[2]，由於它的顏色呈現金黃色，亦常用於裝飾上。在半導體產業，氮化鋯亦可作為擴散障礙層 (diffusion barrier)^[3]。另由於它的化學穩定性佳，亦可製成薄膜電阻，以及應用於錄放影機磁頭^[4]。

由於氮化鋯鍍膜在使用時，常會涉及高溫及不同環境，因此本研究之目的在於有系統地探討氮化鋯鍍膜，在不同氣氛 (不同氮/氧分壓) 退火處理後之鍍膜結構與形貌變化等。由於探討氮化鋯鍍膜在不同氣氛退火的文獻相當少，而這少數的文獻中所探討的僅侷限於氧氣^[5-6] 以及空氣^[7] 下氧化行為，因此很值得我們進一步加以探討，本文則先針對還原性的氬氮混合氣氛 (N₂/H₂=9)，探討鍍膜退火後之劣化行為。

2. 研究方法

本實驗的氮化鋯鍍膜是以非平衡磁控濺射 (unbalanced magnetron sputtering) 法鍍著於四吋 N 型 (100) 矽晶片 (電阻率為 4~7 Ωcm) 上，鍍著參數分別為：氬氣流量：17.5 sccm，氮氣流量：1.25 sccm，工作壓力：1.0 mtorr，偏壓：-50 V，靶材與基材距離：20 cm，基材溫度：400°C，沈積時間：40 分鐘，膜厚經測量約為 0.3 μm 。然後將氮化鋯鍍膜置於 N₂/H₂=9 氣氛下進行退火，退火溫度自 300°C 至 1200°C，持溫時間為 0.5-12 小時，使用的是氣氛爐 (REX-P200)，升降溫速率為 5°C/min，氣體流量則由質量流量控制器 (UFC-81002) 控制，氣體流速約為 200 sccm，並以本實驗室自製的氧氣偵測器 (15 mol% CaO-doped ZrO₂) 偵測爐內氧分壓。退火後的試片先以立體及光學顯微鏡觀察試片的外觀，然後以 X 光繞射儀 (MacScience MPX3) 分析試片之晶體結構，其中使用的是銅靶 ($\lambda = 0.154\text{ nm}$)，加速電壓為 40 kV，電流為 30 mA，並利用掃描式電子顯微鏡 (JEOL JSM5400) 與場發射掃描式電子顯微鏡

(FESEM) (JEOL JSM6700F) 觀察薄膜退火前後之厚度及微結構。薄膜應力量測則使用雷射掃描系統來量測曲率的變化，殘留應力 (residual stress) 及曲率間的關係可由 Stoney 方程式^[8]，表示如下：

$$\alpha_f = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \left(\frac{1}{R} \right) \quad (1)$$

其中 α_f 為薄膜之殘留應力， ν_s 為基材之蒲松 (Poisson) 比， E_s 為基材之楊氏模數 (Young's modulus)， t_f 及 t_s 分別為薄膜及基材之厚度， $1/R$ 則為量測到的曲率。

3. 結果與討論

3.1 劣化圖

氮化鋯鍍膜於 N₂/H₂=9 氣氛下退火 300-1200°C，持溫時間 0.5-12 小時，其退火後試片之外觀，如顏色變化及產生的不同型缺陷等整理為劣化圖，見圖 1 所示。剛鍍著完的氮化鋯鍍膜外觀呈現金黃色，升溫至 570°C 退火 2 小時，試片顏色並無太大的改變。在 600-700°C (2-12 小時)，試片顏色轉變成黃綠色，在 700-1200°C (2-12 小時) 溫度範圍，試片顏色均呈現粉紅色。使用掃描式電子顯微鏡觀察退火後之試片形貌結果，如圖 2 所示。在 400°C 時表面會開始出現直徑約為 5~10 μm 之圓形凸狀物 (A 型) (圖2(b))，其中部份頂端已有裂痕，另有部分之 A 型圓形凸狀物則完全破裂，形成坑洞。800°C 時另出現直徑約為 0.5~3 μm 之不規則凸狀物 (B 型) (圖2(d))，溫度更高時，B 型不規則凸狀物變得更多且緻密。利用場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM) 觀察凸狀物的橫截面結構，如圖 3 所示。A 型圓形凸狀物 (圖3(a)) 明顯為氮化鋯鍍膜鼓起造成，我們再把 A 型圓形凸狀物放大倍率，觀察其微結構變化 (圖3(b))，明顯發現其微結構與剛鍍著氮化鋯 (圖4(a)) 之微結構是相同的，都是柱狀晶結構 (columnar structure)。而 B 型不規則凸狀物之橫截面有兩種微結構，如圖 3 所示，一種是氧化鋯層鼓起 (圖3(c))，另一種為氧化鋯層與氮化鋯層一起鼓起，造成 B 型之不規則凸狀物。

使用 X 光繞射儀分析退火後之晶體結構改變，其結果如圖 5 所示。在 600°C 時，結果與編號 35-0753 之氮化鋯 JCPDS 卡比對，仍維持為氮化鋯晶體結構，但在 700°C 以上，則出現單斜晶系 (monoclinic) 的氧化鋯 (ZrO₂)，但由 FESEM 橫截面觀察發現此溫度鍍膜並未完全氧化，隨退火溫度的增加，其繞射峰相對強度亦增加。另在 2θ=30° 均會出現一不明繞射峰，成因有待進一步分析。

3.2 巨觀缺陷

將上述兩種不同 A、B 型凸狀物出現的溫度及時間與試片外觀顏色做比較 (圖1)，我們可以清楚地發現，400-570°C 出現 A 型圓形凸狀物，顏色由剛鍍著之金黃色漸漸變成黃綠色，並由 XRD 及 FESEM 結果得知，此溫度範圍並未產生氧化反應，而 700-1200°C 另出現 B 型不規則凸狀物，試片外觀顏色呈現粉紅色，由 XRD 結果得知此溫度範圍，只有氧化鋯相。

我們同樣以 FESEM 觀察試片退火前後之氧化層厚度，如圖 4 所示。剛鍍著之氮化鋯薄膜之厚度為 300 nm(圖4(a))，退火 600°C 時氧化鋯厚度約為 67 nm(圖4(b))，650°C 時，氧化鋯厚度約為 250 nm(圖4(c))，到達 700°C 時，氧化鋯厚度增厚約為 300 nm，更高溫度 800°C 時，氧化厚度約為 400 nm(圖4(e))，其退火溫度升高，氧化鋯柱狀晶微結構更為明顯，在 1200°C 時，氧化鋯厚度約為 410 nm(圖4(f))，此時氧化鋯晶粒成長，晶粒尺寸明顯變大，另外氧化鋯與矽基材界層可能為氧化矽，厚度約為 65 nm，有關氮化鋯氧化將另外進一步分析討論。

3.2.1 A型缺陷(大的圓形凸狀物)

首先探討 400-570°C 時直徑約為 5~10 μm 之 A 型凸狀物生成原因，在 1993 年 Ryu 等人^[9] 研究氮化鈦鍍膜鍍著於鈦/矽基材上，置入氮氣下退火 600°C 時，亦發現鍍膜鼓起成氣泡 (Blister)，他們認為可能的原因有：(1) 氧化鈦與矽化鈦之熱膨脹係數的差異所致，(2) 升溫時晶粒成長之故。由 XRD 結果發現此溫度範圍並未生成鋯矽化合物 (Zr_xSi_y)，因此排

除 (1) 因鋯矽化合物生成導致熱膨脹不匹配的可能性。另外由橫截面並無發現氮化鋯有明顯晶粒成長現象，所以也排除 (2) 的可能性。

接下來我們利用雷射掃描系統量測退火前後薄膜之應力，將文獻中剛鍍著氮化物鍍膜之殘留應力與我們先前研究比較，如表 1 所示，本研究剛鍍著之氮化鋯薄膜應力約為 -4.5 GPa (壓縮應力)，退火至 400°C 時，如圖 6 所示，鍍膜受到更大的壓縮應力 (-7 GPa)，因而造成鍍膜鼓起，形成 A 型凸狀物。到達 600°C 時，A 型凸狀物數量並無明顯增加，而所受應力變小 (-2.5 GPa)，到達 800°C 時應力更減小為 -1.3 GPa。由 XRD 結果顯示，在 400-570°C 未見有氧化鋯及其他相生成，因此更確定 A 型圓形凸狀物為鍍膜在 400°C 受到更大壓縮應力所致。

3.2.2 B型缺陷(小的不規則凸狀物)

其次探討直徑大小約 0.5~3 μm 之 B 型不規則凸狀物形成原因，在 1996 年 Panjan 等人^[10] 研究氮化鋯鍍著在氧化鋁基材上，在 800°C 純氧氣氛下，亦發現直徑大小約 3 μm 之凸狀物的生成，他們認為可能是氮化層與氧化層之間的莫耳體積 (molar volumes) 差異，而造成氧化層中的高壓縮應力所致，經計算氮化鋯與氧化鋯之莫耳體積兩者比值為 1/0.7，顯然 B 型凸狀物與兩者莫耳體積差異有關，但在高溫時 (900-1200°C)，氮化鋯即使完全氧化，仍然發現 B 型不規則凸狀物的存在，我們利用雙層模式計算氧化鋯與矽基材所受之熱應力：

$$\sigma_{ZrO_2} = \frac{(\alpha_{ZrO_2} - \alpha_{Si}) \Delta T}{\left[\frac{\nu_{ZrO_2} - 1}{E_{ZrO_2}} + \frac{h_{ZrO_2} (\nu_{Si} - 1)}{h_{Si} E_{Si}} \right]} \quad (2)$$

其中 σ 為熱應力，在升溫時為壓應力，降溫時為張應力， α 為熱膨脹係數， h 為厚度， $\Delta T = T_{室溫} - T_{退火溫度}$ 。其中 $\alpha_{Si} = 2.45 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $\alpha_{ZrO_2} = 7.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[20]， $E_{Si} = 127 \text{ GPa}$ 、 $E_{ZrO_2} = 160 \text{ GPa}$ ^[21]， $\nu_{ZrO_2} = 0.28$ 、 $\nu_{Si} = 0.279$ ^[21]，在 900°C 時， h_{ZrO_2} 約為 0.4 μm， h_{Si} 為 625 μm。由計算得知，氧化鋯所受熱應力亦相當大約為 -1.3 GPa (壓縮應力)，而矽基材所受之熱應力經同樣的模式計算後為 0.8 MPa。因此 B

型不規則之小凸狀物為氧化時， ZrO_2 與 ZrN 莫耳體積差異以及 ZrO_2 與矽基材熱應力不匹配所致。

4. 結論

氮化鋯薄膜鍍著於 (100) 矽晶片上，置入氮氫混合 ($N_2/H_2=9$) 氣氛中 $300-1200^\circ C$ 退火 0.5-12 小時後，由 XRD 分析結果得知，在 $700^\circ C$ ，氮化鋯薄膜開始氧化反應。由 SEM 觀察試片表面形貌， $400^\circ C$ 開始出現 A 型圓形凸狀物，而在 $800^\circ C$ 以上，另生成 B 型不規則之小凸狀物，低溫時形成的 A 型圓形凸狀物的主因應為殘留應力的釋放所致，較高溫生成之 B 型不規則凸狀物，則為高溫氧化所造成。

致謝

本研究感謝國科會補助，計畫編號為 NSC 90-2216-E-005-018。我們亦感謝清華大學工程與系統科學系周文俊先生協助鍍著氮化鋯薄膜及清華大學材料工程學系邱士龍先生幫忙測量薄膜應力。

參考文獻

1. 汪建民主編，in：「陶瓷技術手冊(下)」，中華民國粉末冶金協會(台灣、新竹，1994) pp.777~804。
2. J. Gu, G. Barber, S. Tung, and R. J. Gu, *Wear*, 225-229 (1999) pp. 273~284.
3. H. N. Al-shareef, X. Chen, D.J. Lichtenwalner, and A.I. Kinggon, *Thin Solid Films*, 280 (1996) pp. 265~270.
4. H. Hirano, K. Kuramoto, Y. Domoto, S. Kiyama, and S. Tsuda, *International Journal of the Japan Society for Precision Engineering*, 30 (1996) pp. 140~141.
5. H. Wiame, M. A. Centeno, S. Picard, P. Bastians, and P. Grange, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 18 (1998) pp. 1293~1299.
6. L. K. Elbaum and M. Wittmer, *Thin Solid Films*, 107 (1983) pp. 111~117.

7. S. Luridana and A. Miotello, *Thin Solid Films*, 290/291 (1996) pp. 289~293.
8. G. G. Stoney, *Proc. R. Soc. London, ser. A* 82, (1909) pp.172.
9. Ryu, D. S. Shin, and J. E. Oh, *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1993) pp. 579~581.
10. P. Panjan, B. Navinsek, A. Cvelbar, A. Zalar, and I. Milosev, *Thin Solid Films*, 281-282 (1996) pp.298~301.
11. P. Jin and S. Maruno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30 (1991) pp. 1463~1468.
12. P. Panjan, B. Navinsek, A. Žabkar, V. Marinković, Dj. Mandrino, and J. Fišer, *Thin Solid Films*, 228 (1993) pp. 233~237.
13. S. Y. Chiou and B. H. Hwang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) pp. 349~354.
14. W. Herr and E. Broszeit, *Surf. Coat. Technol.*, 97 (1997) pp. 669~674.
15. P. H. Mayrhofer, G. Tischler, and C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.*, 142-144 (2001) pp. 78~84.
16. H.-Y. Chen and F.-H. Lu, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21 (2003) pp. 695~700.
17. H. Oettel, and R. Wiedemann, *Surf. Coat. Technol.*, 76-77 (1995) pp. 265~273.
18. T. Matsue, T. Hanabusa, and Y. Ikeuchi, *Thin Solid Films*, 281-282 (1996) pp. 344~347.
19. H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4 (1986) pp.2661~2669.
20. L. Gan, B. Ben-Nissan, and A. Ben-David, *Thin Solid Films*, 290-291 (1996) pp.362~366.
21. C. Kral, W. Lengauer, D. Rafaja, and P. Ettmayer, *J. Alloys Compounds*, 265 (1998) pp.215~233.

收到日期：2003 年 7 月 9 日

修訂日期：2003 年 10 月 1 日

接受日期：2003 年 10 月 20 日

表1. ZrN、CrN以及TiN剛鍍著之應力比較。

Table 1 Comparison of residual stresses for as-deposited ZrN, CrN, and TiN films.

Materials	Stress (as-deposited) [GPa]	
	Ref.	Our work
ZrN	-1.7~ -4.5 ^[11, 12, 13]	-4.5 ^[this work]
CrN	-1.0~ -3.0 ^[14, 15, 16]	-2.4
TiN	-1.8~ -5.8 ^[17, 18]	-1.8

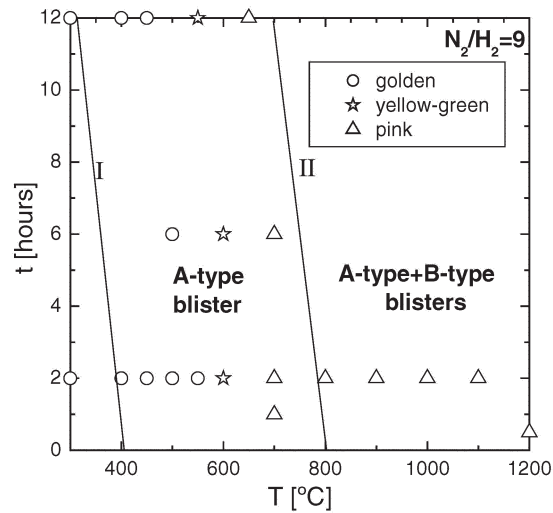


圖1. ZrN鍍膜在 $N_2/H_2=9$ 氣氛退火之劣化圖(含顏色變化及A、B型凸狀物生成)。

Figure 1 Degradation diagram of ZrN films annealed in $N_2/H_2=9$ gases (including color changes and formation of A- and B-type blisters).

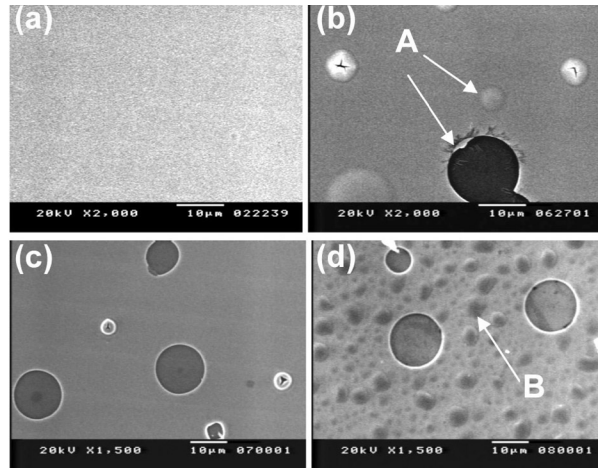


圖 2. ZrN 鍍膜在 $N_2/H_2=9$ 氣氛(a)剛鍍著(b)400°C(c)700°C (d)800°C 退火兩小時後之表面形貌變化。[A：圓形凸狀物(未破裂及已破裂者)，B：不規則之小凸狀物]

Figure 2 Morphology of (a) as-deposited ZrN films and the films annealed in $N_2/H_2=9$ gases at (b) 400°C, (c) 700°C, and (d) 800°C for 2h. (A: round blisters, B: irregular small blisters)

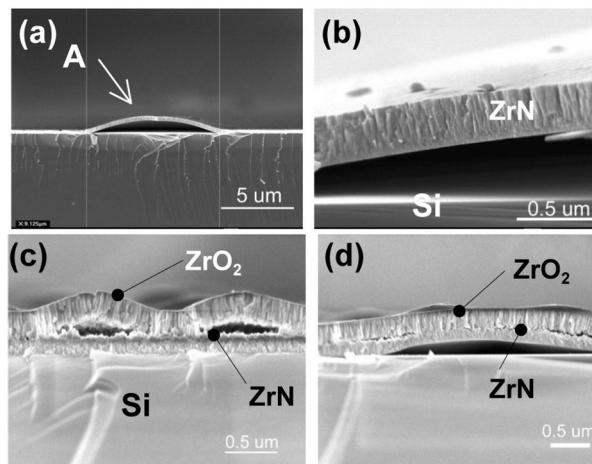


圖 3. 為圖2之橫截面：(a)A型圓形凸狀物。(b)為(a)圖放大。(c)(d)為B型不規則凸狀物。

Figure 3 Corresponding cross-sectional view for Figure 2: (a) A-type blisters, (b) enlargement of figure (a), (c) (d) B-type blisters.

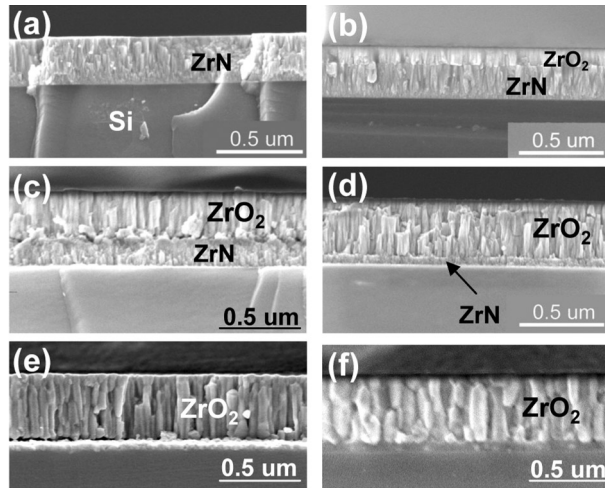


圖4. (a) 剛鍍著ZrN鍍膜與鍍膜在 $N_2/H_2=9$ 氣氛 (b) 600°C (c) 650°C (d) 700°C (e) 800°C (f) 1200°C 之退火橫截面變化。

Figure 4 Cross-sectional view of (a) as-deposited ZrN films and the films annealed in $N_2/H_2=9$ gases at (b) 600°C, (c) 650°C, (d) 700°C, (e) 800°C, and (f) 1200°C.

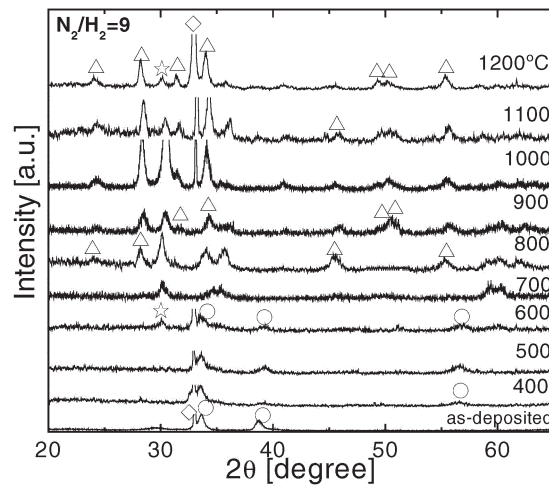


圖5. ZrN鍍膜於 $N_2/H_2=9$ 氣氛400-1200°C下退火2小時後之X光繞射圖。(○: ZrN, △: ZrO_2 , ◇: Si, ☆: unknown peak)

Figure 5 X-ray diffraction spectra of ZrN films annealed in $N_2/H_2=9$ gases over the temperature range of 400-1200°C for 2 h. (○: ZrN, △: ZrO_2 , ◇: Si, ☆: unknown peak)

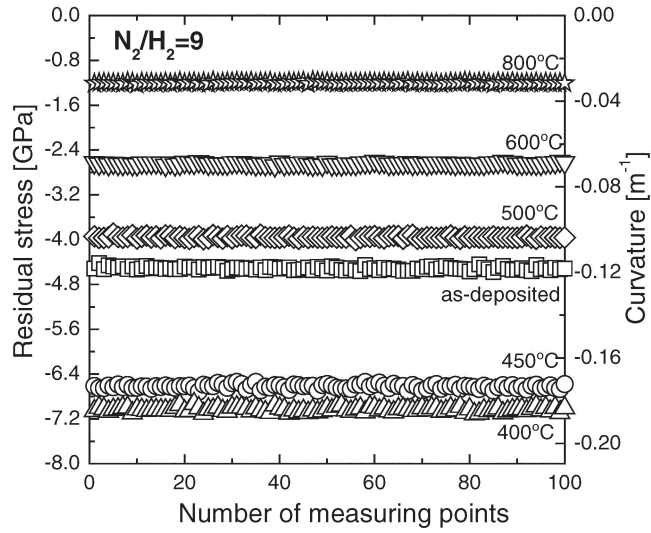


圖6. ZrN鍍膜在 $N_2/H_2=9$ 氣氛下退火前後雷射掃描量測曲率與應力之關係圖。

Figure 6 Laser scanning measured curvatures and residual stresses of ZrN films before and after annealing in $N_2/H_2=9$ gases.